

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifié que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 11 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /260899

Réservé à l'INPI			
REMISE DES PIÈCES DATE 10 SEPT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0211197 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 10 SEP. 2002		2 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET HIRSCH-POCHART 34, rue de Bassano 75008 PARIS FRANCE	
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> 19805 ATOR 152			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/>
		N°	Date <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> <input type="checkbox"/>		N°	Date <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE, EN PRESENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> / <input style="width: 50px; height: 15px; border: 1px solid black;" type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse	Rue	4/8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		Français	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES	
DATE	10 SEPT 2002
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0211197
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

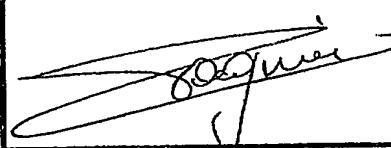
DB 540 W / 260899

6. MANDATAIRE	
Nom POCHART	
Prénom François	
Cabinet ou Société CABINET HIRSCH-POCHART	
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	
Adresse	Rue 34, rue de Bassano
	Code postal et ville 75008 PARIS
N° de téléphone (facultatif) 01.53.23.92.12	
N° de télécopie (facultatif) 01.47.23.49.13	
Adresse électronique (facultatif)	
7. INVENTEUR (S)	
Les inventeurs sont les demandeurs	
<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8. RAPPORT DE RECHERCHE	
Établissement immédiat ou établissement différé	
<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance	
Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9. RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES	
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes	

10. SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)
POCHART François


E. TEVENIN
93-2008

VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI



PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE, EN PRESENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE

5

La présente invention concerne la production d'acide acrylique à partir de propane en présence d'oxygène moléculaire.

Il est connu d'après la demande de brevet européen n°EP-A-608838 de préparer un acide carboxylique insaturé à partir d'un alcane selon une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur en présence d'un catalyseur contenant un oxyde métallique mixte comprenant comme composants essentiels, Mo, V, Te, O, ainsi qu'au moins un élément choisi dans le groupe constitué par le niobium, le tantalum, le tungstène, le titane, l'aluminium, le zirconium, le chrome, le manganèse, le fer, le ruthénium, le cobalt, le rhodium, le nickel, le palladium, le platine, l'antimoine, le bismuth, le bore, l'indium et le cérium, ces éléments étant présents dans des proportions bien précises. La réaction peut être mise en œuvre à partir d'un mélange gazeux composé de l'alcane, d'oxygène, d'un gaz inerte et de vapeur d'eau répondant aux proportions molaires suivantes :
alcane/oxygène/gaz inerte/vapeur d'eau = 1/0,1-10/0-20/0,2-70 et de préférence 1/1-5/0-10/5-40.

Par ailleurs, la demande de brevet européen n° EP-A-895809 décrit des catalyseurs à base d'oxydes comprenant du molybdène, du vanadium, du niobium, de l'oxygène, du tellure et/ou de l'antimoine, ainsi qu'au moins un autre élément tel que le fer ou l'aluminium. Ces catalyseurs peuvent être utilisés pour la conversion du propane en acide acrylique, en présence d'oxygène moléculaire, comme l'illustrent les exemples 9 et 10. L'exemple 9, en particulier, décrit l'oxydation du propane au moyen d'un catalyseur de formule $Mo_1V_{0,33}Nb_{0,11}Te_{0,22}O_n$ à partir d'un courant gazeux composé de propane, d'oxygène et d'hélium et d'un courant de vapeur d'eau, selon un rapport molaire

propane/oxygène/ hélium/vapeur d'eau d'environ 1/3, 2/12, 1/14, 3. Dans un tel courant gazeux, le flux de gaz réactif est très peu concentré en propane. Il s'ensuit que le recyclage du propane non converti est 5 beaucoup plus difficile car ce propane non converti est trop dilué dans le flux réactionnel.

L'invention a pour but de proposer un procédé de production de fabrication d'acide acrylique à partir de propane et en présence d'oxygène moléculaire, qui 10 permette d'obtenir une conversion du propane plus élevée tout en conservant une bonne sélectivité en acide acrylique.

Les inventeurs ont découvert que l'on peut atteindre ce but en faisant passer un mélange gazeux de propane, 15 d'oxygène et de vapeur d'eau, et le cas échéant, d'un gaz inerte, sur un catalyseur particulier, dans des conditions telles que l'oxygène du mélange gazeux soit en proportion sous-stœchiométrique par rapport au propane introduit, ce qui permet vraisemblablement au catalyseur 20 d'agir comme un système rédox et de fournir l'oxygène manquant pour que la réaction s'effectue de manière satisfaisante.

Les avantages de ce nouveau procédé sont donc les suivants :

25 - la limitation de la suroxydation des produits formés qui a lieu en présence d'une quantité trop importante d'oxygène moléculaire ; selon la présente invention, du fait que l'on opère en sous-stœchiométrie, la formation de CO_x (monoxyde de carbone et dioxyde de carbone), produits de dégradation, est réduite, ce qui permet d'augmenter la sélectivité en acide acrylique ;
30 - la sélectivité en acide acrylique se maintient à un bon niveau ;
35 - la conversion est augmentée sans perte de sélectivité ;
- le catalyseur ne subit qu'une faible réduction et donc une faible perte de son activité ; il est

facilement régénérable par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène après une certaine période d'utilisation ; après la régénération, le catalyseur retrouve son maximum d'activité et peut être utilisé dans un nouveau cycle de réaction ;

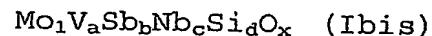
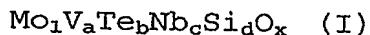
5

- en outre, on peut prévoir la séparation des étapes de réduction du catalyseur et de régénération de celui-ci, ce qui permet d'augmenter la pression partielle en propane, une telle pression partielle d'alimentation en propane étant peu limitée par l'existence d'une zone explosive créée par le mélange propane + oxygène, car ce dernier est présent sous forme moléculaire en proportions sous-stœchimétriques.

10

15

La présente invention a donc pour objet un procédé de fabrication de l'acide acrylique à partir de propane, dans lequel on fait passer un mélange gazeux comprenant du propane, de l'oxygène moléculaire, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur de formule (I) ou de formule (Ibis)



25

dans lesquelles :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- 30 - d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

pour oxyder le propane en acide acrylique, ce procédé se caractérisant en ce que le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est supérieur à 0,5.

Un tel procédé permet d'obtenir simultanément une sélectivité en acide acrylique de près de 60% et une conversion du propane élevée. En outre, il peut être aisément mis en œuvre en lit fluidisé ou en lit 5 transporté et l'injection des réactifs peut être effectuée en différents points du réacteur, de sorte qu'on se trouve en dehors de la zone d'inflammabilité tout en ayant une concentration en propane élevée et, par conséquent, une productivité du catalyseur élevée.

10 Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- a) on introduit le mélange gazeux de départ dans un premier réacteur à lit de catalyseur transporté,
- 15 b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur ;
- c) on envoie le catalyseur dans un régénérateur ;
- d) on introduit les gaz dans un second réacteur à lit de catalyseur transporté ;
- 20 e) à la sortie du second réacteur, on sépare les gaz du catalyseur et on récupère l'acide acrylique contenu dans les gaz séparés ;
- f) on renvoie le catalyseur dans le régénérateur ; et
- 25 g) on réintroduit du catalyseur régénéré provenant du régénérateur dans les premier et second réacteurs.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être décrits en détail dans l'exposé qui 30 suit et qui est donné en référence à la figure unique annexée qui représente schématiquement un appareillage apte à la mise en œuvre d'un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention.

35 EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

Selon l'invention, grâce au fait que le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est supérieur à 0,5, la conversion du

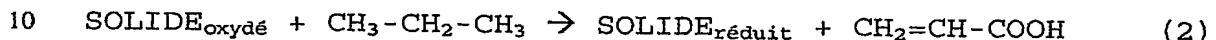
propane en acide acrylique au moyen du catalyseur s'effectue par oxydation, vraisemblablement selon les réactions concurrentes (1) et (2) suivantes :

- la réaction catalytique classique (1) :

5



- et la réaction rédox (2) :



Le rapport en volume propane/vapeur d'eau dans le mélange gazeux de départ n'est pas critique et peut varier dans de larges limites.

15 De même, la proportion de gaz inerte, qui peut être de l'hélium, du krypton, un mélange de ces deux gaz, ou bien de l'azote, du dioxyde de carbone, etc., n'est pas non plus critique et peut aussi varier dans de larges limites.

20 Les proportions des constituants du mélange gazeux de départ sont généralement les suivantes (en rapports molaires) :

propane/oxygène/inerte(He-Kr)/H₂O (vapeur) =
1/0,05-2/1-10/1-10

25 De préférence, elles sont de 1/0,1-1/1-5/1-5.

Plus préférentiellement encore, elles sont de 1/0,167-0,667/2-5/2-5. On peut encore citer comme proportions particulièrement intéressantes les suivantes :

30 1/0,2-0,4/4-5/4-5.

Généralement, les réactions (1) et (2) sont conduites à une température de 200 à 500°C, de préférence de 250 à 450 °C, plus préférentiellement encore, de 350 à 35 400°C.

La pression dans le ou les réacteur(s) est généralement de 1,01.10⁴ à 1,01.10⁶ Pa (0,1 à 10

atmosphères), de préférence de $5,05 \cdot 10^4$ à $5,05 \cdot 10^5$ Pa (0,5-5 atmosphères).

Le temps de séjour dans le réacteur, ou s'il y en a plusieurs, dans chaque réacteur, est généralement de 0,01 à 90 secondes, de préférence, de 0,1 à 30 secondes.

Pour ce qui est du catalyseur, il répond à la formule (I) ou à la formule (Ibis) suivantes :

10 $Mo_1V_aTe_bNb_cSi_dO_x$ (I) $Mo_1V_aSb_bNb_cSi_dO_x$ (Ibis)

dans lesquelles :

15 - a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

Avantageusement :

20 - a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition du catalyseur de formule (I) ou (Ibis) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de ce catalyseur, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer :

30 - dans le cas du molybdène, le molybdate d'ammonium, le paramolybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, l'acide molybdique, les halogénures ou oxyhalogénures de molybdène tels que MoCl_5 , les composés organométalliques du molybdène comme les alkoxydes de molybdène tels que $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, le molybdényle d'acétylacétone ;

35 - dans le cas du vanadium, le métavanadate d'ammonium, les halogénures ou oxyhalogénures de

de vanadium tels que VCl_4 , VCl_5 ou $VOCl_3$, les composés organométalliques du vanadium comme les alkoxydes de vanadium tels que $VO(OC_2H_5)_3$;

- dans le cas du tellure, le tellure, l'acide tellurique, TeO_2 ;
- dans le cas du niobium, l'acide niobique, $Nb_2(C_2O_4)_5$, le tartrate de niobium, l'hydrogénooxalate de niobium, le niobiate d'oxotrioxalatoammonium $\{(NH_4)_3[NbO(C_2O_4)_3]\cdot 1,5H_2O\}$, l'oxalate de niobium et d'ammonium, l'oxalate de niobium et de tartrate, les halogénures ou oxyhalogénures de niobium tels que $NbCl_3$, $NbCl_5$ et les composés organométalliques du niobium comme les alkoxydes de niobium tels que $Nb(OC_2H_5)_5$, $Nb(O-n-Bu)_5$;

et, d'une manière générale, tous les composés susceptibles de former un oxyde par calcination, à savoir, les sels métalliques d'acides organiques, les sels métalliques d'acides minéraux, les composés métalliques complexes, etc.

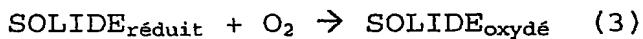
La source de silicium est généralement constituée de silice colloïdale et/ou d'acide polysilicique.

Conformément à des modes de réalisation particuliers, on peut préparer le catalyseur de formule (I) en mélangeant sous agitation des solutions aqueuses d'acide niobique, d'heptamolybdate d'ammonium, de métavanadate d'ammonium, d'acide tellurique, en ajoutant de préférence de la silice colloïdale, puis en précalcinant sous air à environ $300^{\circ}C$ et en calcinant sous azote à environ $600^{\circ}C$.

De préférence, dans la catalyseur de formule (I) ou (Ibis) :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

Au cours de la réaction rédox (2), le catalyseur subit une réduction et une perte progressive de son activité. C'est pourquoi, une fois que le catalyseur est au moins partiellement passé à l'état réduit, on conduit 5 sa régénération selon la réaction (3) :



par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant 10 de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation du catalyseur.

On met en général le procédé en œuvre jusqu'à ce que le taux de réduction du catalyseur soit compris entre 0,1 et 10 g d'oxygène par kg de catalyseur.

15 Ce taux de réduction peut être surveillé au cours de la réaction par la quantité de produits obtenus. On calcule alors la quantité d'oxygène équivalente. On peut aussi le suivre par l'exothermicité de la réaction.

Après la régénération, qui peut être effectuée dans 20 des conditions de température et de pression identiques à, ou différentes de celles des réactions (1) et (2), le catalyseur retrouve une activité initiale et peut être réintroduit dans les réacteurs.

25 On peut conduire les réactions (1) et (2) et la régénération (3) dans un réacteur classique, tel qu'un réacteur à lit fixe, un réacteur à lit fluidisé ou un réacteur à lit transporté.

On peut donc conduire les réactions (1) et (2) et 30 la régénération (3) dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnent simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de catalyseur.

On peut également conduire les réactions (1) et (2) 35 et la régénération (3) dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

De préférence, les réactions (1) et (2) et la régénération (3) sont effectuées dans un réacteur à lit

de catalyseur transporté, en particulier dans un réacteur vertical, le catalyseur se déplaçant alors de préférence du bas vers le haut.

On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage des gaz ou avec recyclage des gaz.

Selon un mode de réalisation préféré, le propylène produit comme produit secondaire et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du réacteur, en mélange ou parallèlement avec le mélange de départ de propane, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

15 Utilisation d'un appareillage à deux réacteurs et un régénérateur

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le procédé selon l'invention est mis en œuvre dans un appareillage tel que celui représenté sur la figure annexée.

20 Le mélange gazeux de départ comprenant du propane, de l'oxygène moléculaire, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, est introduit dans un premier réacteur (Riser 1) contenant le lit de catalyseur transportable.

25 Ensuite, à la sortie du premier réacteur, les effluents sont séparés en des gaz et le catalyseur transporté.

Le catalyseur est envoyé dans un régénérateur.

30 Les gaz sont introduits dans un second réacteur (Riser 2) contenant également un lit de catalyseur transportable.

A la sortie du second réacteur, les effluents sont séparés en des gaz et le catalyseur transporté.

Le catalyseur est envoyé dans un régénérateur.

35 Les gaz sont traités de façon connue, généralement par absorption et purification, en vue de la récupération de l'acide acrylique produit.

Le catalyseur régénéré est réintroduit dans le premier réacteur ainsi que dans le second réacteur.

Le procédé fonctionne ainsi de façon continue, la circulation du catalyseur entre les réacteurs et le régénératrice s'effectue de façon régulière et généralement continue.

Bien entendu, l'unique régénératrice peut être remplacé par deux ou plus régénératrices.

En outre, il est possible d'ajouter à la suite du second réacteur d'autres réacteurs ayant eux aussi un catalyseur circulant entre chacun de ces réacteurs et le régénératrice ou d'autres régénératrices.

De préférence, les premier et second réacteurs sont verticaux et le catalyseur est transporté vers le haut par le flux des gaz.

On peut utiliser un mode de fonctionnement à un seul passage des gaz ou avec recyclage des produits sortant du deuxième réacteur.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, après traitement des gaz issus du deuxième réacteur, le propylène produit comme produit secondaire et/ou le propane n'ayant pas réagi sont recyclés (ou renvoyés) à l'entrée du premier réacteur, c'est-à-dire qu'ils sont réintroduits à l'entrée du premier réacteur, en mélange ou parallèlement avec le mélange de départ de propane, d'oxygène, de vapeur d'eau et le cas échéant de gaz inerte(s).

Utilisation d'un co-catalyseur

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le mélange gazeux passe également sur un co-catalyseur.

Ceci a pour avantage de réduire la production d'acide propionique, qui est généralement un sous-produit de la réaction de conversion et qui pose des problèmes dans certaines applications de l'acide acrylique lorsqu'il est présent en trop grande quantité.

Ainsi, on réduit fortement le rapport acide propionique/acide acrylique en sortie de réacteur.

En outre, la formation d'acétone, qui est aussi un sous-produit de la fabrication d'acide acrylique à partir 5 de propane, est diminuée.

A cet effet, le réacteur, ou, s'il y en a plusieurs, l'un au moins des réacteurs, comprend un co-catalyseur ayant la formule (II) suivante :

10 $Mo_1B_{a'}Fe_{b'}Co_{c'}Ni_{d'}K_{e'}Sb_{f'}Ti_{g'}Si_{h'}Ca_{i'}Nb_{j'}Te_{k'}Pb_{l'}W_{m'}Cu_{n'} \quad (II)$

dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
15 - c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
20 - h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
25 - m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

Un tel co-catalyseur peut être préparé de la même manière que le catalyseur de formule (I).

30 Les oxydes des différents métaux entrant dans la composition du co-catalyseur de formule (II) peuvent être utilisés comme matières premières dans la préparation de ce co-catalyseur, mais les matières premières ne sont pas limitées aux oxydes ; comme autres matières premières, on peut citer dans le cas du nickel, du cobalt, du bismuth, 35 du fer ou du potassium, les nitrates correspondants.

De manière générale, le co-catalyseur est présent sous forme de lit transportable et de préférence, il est

régénéré et circule le cas échéant de la même manière que le catalyseur.

De préférence, dans le co-catalyseur de formule (II) :

- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- 5 - b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses.
- 10 - f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 15 - k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

Le rapport massique du catalyseur au co-catalyseur est généralement supérieur à 0,5 et de préférence d'au moins 1.

Avantageusement, le co-catalyseur est présent dans les deux réacteurs.

Le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la forme de compositions solides catalytiques.

25 Ils peuvent être chacun sous la forme de grains généralement de 20 à 300 μm de diamètre, les grains de catalyseur et de co-catalyseur étant généralement mélangés avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

30 Le catalyseur et le co-catalyseur peuvent aussi se présenter sous la forme d'une composition solide catalytique composée de grains dont chacun comprend à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

35 Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans les formules indiquées dans l'exemple 1, x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation.

Les conversions, sélectivités et rendements sont définis comme suit :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles de propane ayant réagi}}{\text{du propane}} \times 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{en acide acrylique}} \times 100$$

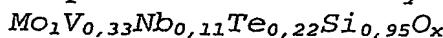
$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{Nombre de moles d'acide acrylique formées}}{\text{en acide acrylique}} \times 100$$

Les sélectivités et rendements relatifs aux autres composés sont calculées de manière similaire.

Le ratio conversion est la masse de catalyseur (en kg) nécessaire pour convertir 1 kg de propane.

Exemple 1

Préparation du catalyseur de formule



a) Préparation d'une solution de niobium

Dans un bécher de 5 l, on introduit 640 g d'eau distillée puis 51,2 g d'acide niobique (soit 0,304 moles de niobium). On ajoute ensuite 103,2 g (0,816 mole) d'acide oxalique dihydraté.

Le rapport molaire acide oxalique/niobium est donc de 2,69.

On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 2 heures, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une suspension blanche

que l'on laisse refroidir sous agitation jusqu'à 30°C , ce qui dure environ 2 heures.

b) Préparation d'une solution de Mo, V et Te

5 Dans un bécher de 5 l, on introduit 2120 g d'eau distillée, 488 g d'heptamolybdate d'ammonium (soit 2,768 moles de molybdène), 106,4 g de métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 (soit 0,912 mole de vanadium) et 139,2 g d'acide tellurique (fournisseur : FLUKA) (soit 0,608 mole de tellure).

10 On chauffe la solution obtenue précédemment à 60°C pendant 1 heure et 20 minutes, en couvrant pour éviter l'évaporation et en agitant. On obtient ainsi une solution limpide rouge que l'on laisse refroidir sous 15 agitation jusqu'à 30°C, ce qui dure environ 2 heures.

c) Introduction de la silice

20 393,6 g de silice Ludox (contenant 40% en poids de silice, fournie par la société Dupont) sont introduits sous agitation dans la solution de Mo, V et Te préparée précédemment. Cette dernière conserve sa limpidité et sa coloration rouge.

25 On ajoute ensuite la solution de niobium préparée précédemment. On obtient ainsi un gel orange fluo au bout de quelques minutes d'agitation. On sèche alors par atomisation cette solution. L'atomiseur utilisé est un atomiseur de laboratoire (ATSELAB de la société Sodeva). L'atomisation se déroule sous atmosphère d'azote.

30 Les paramètres de marche sont globalement :

- débit d'azote de l'ordre de 45 Nm^3/h ;
- débit de barbotine de l'ordre de 500 g/h ;
- température d'entrée des gaz comprise entre 155°C et 170°C ;
- température de sortie des gaz comprise entre 92°C et 100°C.

35 On met ensuite le produit récupéré (355,2 g), qui présente une granulométrie inférieure à 40 microns à

l'étuve à 130°C pendant une nuit, dans un plateau téfloné.

On obtient ainsi 331 g de produit sec.

5 d) Calcination

Les précalcinations et calcinations ont été faites sous flux d'air et d'azote dans des capacités en acier. Ces capacités sont directement installées dans des fours à moufles et l'alimentation en air se fait par la 10 cheminée. Un puits thermométrique interne permet un juste contrôle de la température. Le couvercle est utile pour éviter un retour d'air vers le catalyseur.

Tout d'abord, on précalcine les 331 g du précurseur obtenu précédemment pendant 4 heures à 300°C sous flux 15 d'air de 47,9 ml/min/g de précurseur.

Le solide obtenu est ensuite calciné pendant 2 heures à 600°C sous un flux d'azote de 12,8 ml/min/g de solide.

On obtient ainsi le catalyseur souhaité.

20

Exemple 2

Tests du catalyseur

a) Appareillage

Afin de simuler le procédé selon l'invention, on a 25 effectué des simulations en laboratoire dans un réacteur en lit fixe de laboratoire, en générant des impulsions de propane et des impulsions d'oxygène.

On charge, du bas vers le haut, dans un réacteur vertical de forme cylindrique et en pyrex :

30

- une première hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre,
- une seconde hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une troisième hauteur de 5 g de catalyseur sous forme de particules de 0,02 à 1 mm dilué avec 10

ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,

- une quatrième hauteur de 1 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,062 mm de diamètre,
- une cinquième hauteur de 3 ml de carbure de silicium sous forme de particules de 0,125 mm de diamètre et
- une sixième hauteur de carbure de silicium sous forme de particules de 1,19 mm de diamètre, de manière à remplir la totalité du réacteur.

b) Mode opératoire

Le réacteur est ensuite chauffé à 250°C et le vaporiseur à 200°C. L'amorçage électrique de la pompe à eau est activé.

Une fois que le réacteur et le vaporiseur ont atteint les températures indiquées ci-dessus, on active la pompe à eau et on fait monter la température du réacteur à la température de test voulue, c'est-à-dire 400°C.

On laisse ensuite le point chaud du réacteur se stabiliser pendant 30 minutes.

Puis, de l'oxygène est introduit en 10 impulsions de 23 secondes chacune pour bien oxyder le catalyseur. Le catalyseur est considéré comme totalement oxydé lorsque la température du point chaud s'est stabilisée, c'est-à-dire quand il n'y a plus d'exothermie due à la réaction (en suivant la température du catalyseur mesurée au moyen d'un thermocouple placé dans le lit catalytique, on peut voir les fluctuations de température en fonction des impulsions).

La pression à l'entrée du réacteur était d'environ 1,1 à 1,8 bar (absolu) et la perte de charge à travers le réacteur est d'environ 0,1 à 0,8 bar (relatif).

Test A

On a mesuré la production d'acide acrylique à l'aide d'un bilan rédox.

Un bilan rédox est composé de 40 cycles rédox. Un 5 cycle rédox représente :

- 10 cycles de :
 - 30 secondes de propane + 5 secondes d'oxygène (l'oxygène étant injecté dès le début de l'impulsion de propane), avec des proportions 10 Propane/O₂/He-Kr/H₂O de 10/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h (Nl = litre de gaz à 0°C et sous 760 mm Hg) ;
 - une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 45 secondes ;
 - une impulsion d'oxygène avec les proportions 15 O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
 - à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 45 secondes ;
- 10 cycles de :
 - 30 secondes de propane + 10 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 10/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;
 - une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 45 secondes ;
 - une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
 - à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 45 secondes ;
- 10 cycles de :
 - 30 secondes de propane + 15 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 35 10/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;
 - une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 45 secondes ;

- une impulsion d'oxygène avec les proportions $O_2/He-Kr/H_2O = 20/45/45$ pendant 60 secondes et
- à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 45

5 secondes ; et

- o 10 cycles de :
- 30 secondes de propane + 20 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/ $O_2/He-Kr/H_2O$ de 10/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de

10 4,292 Nl/h ;

- une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 45 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions $O_2/He-Kr/H_2O = 20/45/45$ pendant 60 secondes et

15 - à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 45 secondes.

Pendant le bilan, quatre prélèvements sont faits, chacun représentant 10 cycles. On effectue aussi 4

20 prélèvements de gaz à l'aide de poches à gaz, chaque prélèvement représentant environ 10 cycles. (Les prélèvements de gaz sont effectués sur une durée correspondant à un multiple de la durée d'un cycle, pour pouvoir connaître la quantité théorique de propane

25 injectée).

Chaque petit flacon laveur (de 25 ml de contenance et rempli de 20 ml d'eau) est équipé d'une poche à gaz, et lorsque l'on connecte le flacon à la sortie du réacteur (dès que le liquide fait des bulles), la poche

30 est ouverte et le chronomètre est déclenché.

Pour vérifier l'état d'oxydation du catalyseur, une nouvelle série de 10 impulsions de 23 secondes d'oxygène est effectuée. Elle montre que l'état d'oxydation du solide a été maintenu pendant le bilan (pas d'exothermie).

Les effluents liquides sont analysés sur un chromatographe HP 6890, après avoir effectué un étalonnage spécifique.

Les gaz sont analysés pendant le bilan sur un chromatographe micro-GC Chrompack.

Un dosage de l'acidité est effectué sur chaque flacon en cours de manipulation, pour déterminer le 5 nombre exact de moles d'acide produites et valider les analyses chromatographiques.

Test B

On a procédé comme dans le test A, sauf que le bilan 10 rédox était composé des 40 cycles rédox suivants :

• 10 cycles de :

- 30 secondes de propane + 5 secondes d'oxygène (l'oxygène étant injecté dès le début de l'impulsion de propane), avec des proportions 15 Propane/O₂/He-Kr/H₂O de 20/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;

- une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
20 - une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et - à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;

• 10 cycles de :

25 - 30 secondes de propane + 10 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 20/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;

- une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
30 - une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et - à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;

• 10 cycles de :

- 30 secondes de propane + 15 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de

20/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;

- une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
- 5 - une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ; et

10 • 10 cycles de :

- 30 secondes de propane + 20 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 20/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;
- une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes.

Test C

On a procédé comme dans le test A, sauf que le bilan rédox était composé des 40 cycles rédox suivants :

25 • 10 cycles de :

- 30 secondes de propane + 5 secondes d'oxygène (l'oxygène étant injecté dès le début de l'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O₂/He-Kr/H₂O de 20/20/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;
- une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;

• 10 cycles de :

- 30 secondes de propane + 10 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 20/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;
- une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;

• 10 cycles de :

- 30 secondes de propane + 15 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 20/6,7/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;
- une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ; et

• 10 cycles de :

- 30 secondes de propane + 20 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 20/5/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;
- une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes.

Test D

On a procédé comme dans le test A, sauf que le bilan rédox était composé des 40 cycles rédox suivants :

◦ 10 cycles de :

5 - 30 secondes de propane + 5 secondes d'oxygène (l'oxygène étant injecté dès le début de l'impulsion de propane), avec des proportions Propane/O₂/He-Kr/H₂O de 30/30/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;

10 - une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- à nouveau une implusion intermédiaire composée 15 seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;

◦ 10 cycles de :

20 - 30 secondes de propane + 10 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 30/15/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;

25 - une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et
- à nouveau une implusion intermédiaire composée 30 seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;

◦ 10 cycles de :

35 - 30 secondes de propane + 15 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 30/10/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;

35 - une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
- une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et

- à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ; et
- 10 cycles de :
 - 5 - 30 secondes de propane + 20 secondes d'oxygène, avec des proportions propane/O₂/He-Kr/H₂O de 30/7,5/45/45, avec un flux d'hélium-krypton de 4,292 Nl/h ;
 - 10 - une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes ;
 - 15 - une impulsion d'oxygène avec les proportions O₂/He-Kr/H₂O = 20/45/45 pendant 60 secondes et - à nouveau une implusion intermédiaire composée seulement du flux de gaz porteur He-Kr/H₂O de 60 secondes.

c) Résultats

Les résultats finals correspondent aux micro-bilans effectués sur les 4 flacons laveurs et les 4 poches à gaz.

Dans les tests A et B, la quantité d'oxygène injectée était croissante quand on passait d'une série de 10 cycles à une autre, car la durée de l'impulsion d'oxygène croissait.

Dans les tests C et D, la quantité d'oxygène restait constante quand on passait d'une série de 10 cycles à une autre. En effet, bien que la durée de l'impulsion d'oxygène crût d'une série de 10 cycles à une autre, la proportion d'oxygène dans l'impulsion était ajustée (réduite) à chaque fois.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux I et II suivants :

TABLEAU I

TEST	A	B	C	D								
					10 + 10 / 45 / 45		20 + 20 / 45 / 45		20 + (20 / 10 / 6.7 / 5) / 45 / 45		30 + (30 / 15 / 10 / 7.5) / 45 / 45	
Sélectivités (%)												
Durée des impulsions d'oxygène injecté dans l'impulsion de propane	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
Acide Acrylique	45,2	48,6	50,1	56,2	39,9	41,6	45,8	49,0	35,0	35,9	31,7	28,2
Acide Acétique	10,7	8,9	10,2	8,1	10,9	9,9	8,7	8,9	11,9	12,2	13,1	13,6
Acroléine	0,16	0,15	0,15	0,12	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08
Acétone	0,58	0,53	0,52	0,51	0,81	0,67	0,58	0,54	0,78	0,74	0,81	0,78
Acide Propionique	0,24	0,28	0,28	0,25	0,22	0,22	0,21	0,20	0,21	0,22	0,21	0,22
Alcool Allylique	0,04	0,06	0,08	0,06	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02
Acrylate allylique	0,00	0,09	0,10	0,11	0,04	0,10	0,04	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,05	0,00	0,00	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
CO	15,3	15,1	14,4	12,8	16,1	16,1	15,6	15,1	17,7	16,8	18,2	19,0
CO ₂	15,9	14,7	12,8	11,4	18,1	17,1	15,4	13,5	20,0	19,2	21,0	23,1
Propylène	11,8	11,6	11,4	10,4	13,7	14,2	13,5	12,4	14,2	14,1	14,8	15,1
Sélectivité en acide acrylique	45,2	48,6	50,1	56,2	39,9	41,6	45,8	49,0	35,0	35,9	31,7	28,2
Sélectivité en acide acrylique + propylène	57,0	60,2	61,5	66,6	53,5	55,8	59,2	61,4	49,2	50,0	46,6	43,3

TABLEAU I

TEST	A					B					C					D				
	10 + 10 / 45 / 45					20 + 20 / 45 / 45					20 + (20 / 10 / 67 / 5) / 45 / 45					30 + (30 / 15 / 10 / 7,5) / 45 / 45				
Sélectivités (%)																				
Durée des impulsions d'oxygène injecté dans l'impulsion de propane	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
Acide Acrylique	45,2	48,6	50,1	56,2	39,9	41,6	45,8	49,0	35,0	35,9	31,7	28,2	33,9	35,1	29,1	28,6				
Acide Acétique	10,7	8,9	10,2	8,1	10,9	9,9	8,7	8,9	11,9	12,2	13,1	13,6	12,8	12,9	14,8	16,0				
Acroléine	0,16	0,15	0,15	0,15	0,12	0,10	0,10	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
Acétone	0,58	0,53	0,52	0,51	0,81	0,67	0,58	0,54	0,78	0,74	0,81	0,78	0,96	1,00	1,14	1,24				
Acide Propionique	0,24	0,28	0,28	0,25	0,22	0,22	0,21	0,20	0,21	0,21	0,22	0,21	0,33	0,66	0,23	0,25				
Alcool Allylique	0,04	0,06	0,08	0,06	0,03	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Acrylate allylique	0,00	0,09	0,10	0,11	0,04	0,10	0,04	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldéhyde	0,05	0,00	0,00	0,00	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
CO	15,3	15,1	14,4	12,8	16,1	16,1	15,6	15,1	17,7	16,8	18,2	19,0	15,6	15,0	16,4	15,7				
CO ₂	15,9	14,7	12,8	11,4	18,1	17,1	15,4	13,5	20,0	19,2	21,0	23,1	18,3	17,8	20,0	19,9				
Propylène	11,8	11,6	11,4	10,4	13,7	14,2	13,5	12,4	14,2	14,1	14,8	15,1	18,0	17,3	18,3	18,1				
Sélectivité en acide acrylique	45,2	48,6	50,1	56,2	39,9	41,6	45,8	49,0	35,0	35,9	31,7	28,2	33,9	35,1	29,1	28,6				
Sélectivité en acide acrylique + propylène	57,0	60,2	61,5	66,6	53,5	55,8	59,2	61,4	49,2	50,0	46,6	43,3	51,9	52,5	47,3	46,7				

TABLEAU II

TEST	A					B					C					D				
A la réaction : propane + oxygène / He-Kr / H ₂ O	10 + 10 / 45 / 45					20+20 / 45 / 45					20 + (20/10 / 6.7 / 5) / 45 / 45					30 + (30/15 / 10 / 7.5) / 45 / 45				
Selectivités (%)																				
Durée des impulsions d'oxygène injecté dans l'impulsion de propane	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	20	5	10	15	20	
Rendements (%)																				
Acide Acrylique	11,75	13,05	14,04	16,73	9,14	9,54	11,16	12,99	7,84	8,15	6,95	6,07	6,55	7,06	5,59	5,59	5,52			
Acide Acétique	2,77	2,40	2,85	2,41	2,51	2,26	2,13	2,37	2,67	2,76	2,87	2,92	2,48	2,59	2,84	2,84	3,10			
Acroléine	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
Acétone	0,15	0,14	0,15	0,15	0,19	0,15	0,14	0,14	0,17	0,17	0,18	0,17	0,19	0,19	0,20	0,20	0,22	0,24		
Acide Propionique	0,06	0,07	0,08	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Alcool Allylique	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Acrylate allyle	0,00	0,02	0,03	0,03	0,01	0,02	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Propanaldéhyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Acétaldéhyde	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	
CO	3,98	4,06	4,04	3,82	3,70	3,68	3,80	4,01	3,96	3,81	3,98	4,08	3,00	3,02	3,15	3,15	3,04			
CO ₂	4,14	3,94	3,59	3,41	4,15	3,93	3,76	3,58	4,48	4,37	4,60	4,96	3,53	3,58	3,84	3,84	3,85			
Propylène	3,06	3,12	3,19	3,09	3,13	3,25	3,28	3,28	3,18	3,20	3,25	3,26	3,47	3,49	3,51	3,51	3,50			
Propane	73,55	72,65	71,76	69,72	77,20	77,14	75,55	73,59	77,69	77,38	78,21	78,44	80,63	79,89	80,88	80,73				
Bilan Carbone (%)	99,53	99,52	99,79	99,49	100,12	100,09	99,92	100,09	100,10	100,10	100,10	99,98	99,93	99,99	100,11	100,06				
Quantité d'oxygène consommé (g O / kg catalyseur)	1,64	1,73	1,79	1,88	2,77	2,85	2,97	3,18	2,77	2,84	2,85	2,89	3,59	3,79	3,71	3,70				
μmole propane pour 1 cycle	390	406	412	417	735	767	767	769	732	752	762	764	1162	1184	1178	1175				
μmole O ₂ ajoutée par cycle	53	107	160	214	107	214	320	427	107	107	107	107	161	161	161	161				
μmole O consommées (prod formées) / cycle	511	542	559	589	865	891	929	994	867	889	892	902	1122	1184	1158	1157				
Ratio conversion Propane (kg catalyseur / kg Propane converti)	1058	1023	991	924	650	649	606	561	678	669	694	701	495	477	502	498				

TABLEAU II

TEST	A					B					C					D				
	10 + 10 / 45 / 45					20 + 20 / 45 / 45					20 + (20 / 10 / 6,7 / 5) / 45 / 45					30 + (30 / 15 / 10 / 7,5) / 45 / 45				
Sélectivités (%)																				
Durée des impulsions d'oxygène injecté dans l'impulsion de propane	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20	5	10	15	20
Rendements (%)																				
Acide Acrylique	11,75	13,05	14,04	16,73	9,14	9,54	11,16	12,99	7,84	8,15	6,95	6,07	6,55	7,06	5,59	5,52				
Acide Acétique	2,77	2,40	2,85	2,41	2,51	2,26	2,13	2,37	2,67	2,76	2,87	2,92	2,48	2,59	2,84	3,10				
Acroléine	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Acétone	0,15	0,14	0,15	0,15	0,19	0,15	0,14	0,14	0,14	0,17	0,17	0,18	0,17	0,19	0,20	0,22	0,24			
Acide Propionique	0,06	0,07	0,08	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,22	0,05	0,05	0,05	0,06	0,13	0,05	0,05	0,05	0,05
Alcool Allylique	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acrylate allyle	0,00	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Propanaldehyde	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acétaldehyde	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
CO	3,98	4,06	4,04	3,82	3,70	3,68	3,80	4,01	3,96	3,81	3,98	4,08	3,00	3,00	3,02	3,15	3,04			
CO ₂	4,14	3,94	3,59	3,41	4,15	3,93	3,76	3,58	4,48	4,37	4,60	4,96	3,53	3,58	3,84	3,85				
Propylène	3,06	3,12	3,19	3,09	3,13	3,25	3,28	3,28	3,18	3,20	3,25	3,26	3,47	3,49	3,51	3,50				
Propane	73,55	72,65	71,76	69,72	77,20	77,14	75,55	73,59	77,69	77,38	78,21	78,44	80,63	79,89	80,88	80,73				
Bilan Carbone (%)	99,53	99,52	99,79	99,49	100,12	100,09	99,92	100,09	100,09	100,10	100,10	99,98	99,93	99,99	100,11	100,06				
Quantité d'oxygène consommé (g O ₂ / kg catalyseur)	1,64	1,73	1,79	1,88	2,77	2,85	2,97	3,18	2,77	2,84	2,85	2,89	3,59	3,79	3,71	3,70				
μmole propane pour 1 cycle	390	406	412	417	735	767	769	752	752	762	764	1162	1184	1178	1175					
μmole O ₂ ajoutée par cycle	53	107	160	214	107	214	320	427	107	107	107	107	161	161	161	161				
μmole O consommées (prod formés) / cycle	511	542	559	589	865	891	929	994	867	889	902	1122	1184	1158	1157					
Ratio conversion Propane (kg catalyseur / kg Propane converti)	1058	1023	991	924	650	649	606	561	678	669	701	495	477	502	498					

On peut tirer du Tableau I qui précéde les observations suivantes :

5 - dans un même test A ou B, plus la quantité d'oxygène injectée est importante, plus la sélectivité en acide acrylique est élevée ;

10 - les tests C et D montrent qu'il vaut mieux avoir une forte pression partielle d'oxygène pendant peu de temps que la même quantité d'oxygène pendant plus de temps.

10

On peut tirer du Tableau II les observations suivantes :

15 15 - la quantité d'oxygène consommée, calculée sur la base des produits formés, évolue peu avec l'ajout d'oxygène moléculaire et la conversion change peu avec l'ajout d'oxygène moléculaire ;

20 - la quantité d'oxygène consommé (en μ mole d'O atomique) est supérieure à la quantité ajoutée par l'impulsion ; ceci signifie que le catalyseur a été réduit dans tous les cas ;

- la conversion est la plus élevée dans le Test A.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'acide acrylique à partir de propane, dans lequel on fait passer un mélange gazeux 5 comprenant du propane, de l'oxygène moléculaire, de la vapeur d'eau, ainsi que, le cas échéant, un gaz inerte, sur un catalyseur de formule (I) ou de formule (Ibis)

Mo₁V_aTe_bNb_cSi_dO_x (I)

Mo₁V_aSb_bNb_cSi_dO_x (Ibis)

10

dans lesquelles :

- a est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- 15 - d est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ; et
- x est la quantité d'oxygène lié aux autres éléments et dépend de leurs états d'oxydation,

20 pour oxyder le propane en acide acrylique, caractérisé en ce que le rapport molaire propane/oxygène moléculaire dans le mélange gazeux de départ est supérieur à 0,5.

25 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les proportions molaires des constituants du mélange gazeux de départ sont les suivantes :

propane/O₂/gaz inerte/H₂O (vapeur) = 1/0,05-2/1-10/1-10 ; et de préférence 1/0,1-1/1-5/1-5.

30 3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel, dans le catalyseur de formule (I) ou (Ibis) :

- a est compris entre 0,09 et 0,8, bornes incluses ;
- b est compris entre 0,04 et 0,6, bornes incluses ;
- c est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ; et
- 35 - d est compris entre 0,4 et 1,6, bornes incluses.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en que l'on conduit les réactions (1) et (2) à une température de 200 à 500°C.

5 5. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en que l'on conduit la réaction (1) et (2) à une température de 250 à 450°C.

10 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions (1) et (2) sous une pression de $1,01.10^4$ à $1,01.10^6$ Pa (0,1 à 10 atmosphères)

15 7. Procédé selon la réaction précédente, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions (1) et (2) sous une pression de $5,05.10^4$ à $5,05.10^5$ Pa (0,5-5 atmosphères).

20 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre jusqu'à un taux de réduction du catalyseur compris 0,1 et 10 g d'oxygène par kg de catalyseur.

25 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'une fois que le catalyseur est au moins partiellement passé à l'état réduit, on conduit sa régénération selon la réaction (3) :

SOLIDE_{réduit} + O₂ → SOLIDE_{oxydé} (3)

30 par chauffage en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène à une température de 250 à 500°C, pendant le temps nécessaire à la réoxydation du catalyseur.

35 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions (1) et (2) et la régénération (3) dans un dispositif à deux étages, à savoir un réacteur et un régénérateur qui fonctionnement

simultanément et dans lesquels alternent périodiquement deux charges de catalyseur.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce 5 que l'on conduit les réactions (1) et (2) et la régénération (3) dans un même réacteur en alternant les périodes de réaction et de régénération.

12. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce 10 que l'on conduit les réactions (1) et (2) et la régénération (3) dans un réacteur à lit transporté.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel :

- 15 a) on introduit le mélange gazeux de départ dans un premier réacteur à lit de catalyseur transporté,
- b) à la sortie du premier réacteur, on sépare les gaz du catalyseur ;
- c) on envoie le catalyseur dans un régénérateur ;
- 20 d) on introduit les gaz dans un second réacteur à lit de catalyseur transporté ;
- e) à la sortie du second réacteur, on sépare les gaz du catalyseur et on récupère l'acide acrylique contenu dans les gaz séparés ;
- f) on renvoie le catalyseur dans le régénérateur ;
- 25 et
- g) on réintroduit du catalyseur régénéré provenant du régénérateur dans les premier et second réacteurs.

30

14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel les premier et second réacteurs sont verticaux et le catalyseur est transporté vers le haut par le flux des gaz.

35

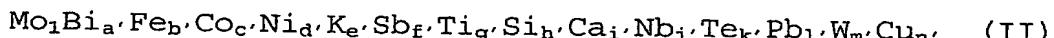
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que l'on conduit les réactions (1) et

(2) avec un temps de séjour de 0,01 à 90 secondes dans chaque réacteur.

16. Procédé selon la réaction précédente, caractérisé en 5 ce que l'on conduit les réactions (1) et (2) avec un temps de séjour de 0,1 à 30 secondes.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le propylène produit et/ou le 10 propane n'ayant pas réagi sont recyclés à l'entrée du (premier) réacteur.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, dans lequel, le réacteur, ou lorsqu'il y a plusieurs 15 réacteurs, l'un au moins des réacteurs comprend en outre un co-catalyseur répondant à la formule (II) suivante :



20 dans laquelle :

- a' est compris entre 0,006 et 1, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- c' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- 25 - e' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- h' est compris entre 0 et 3,5, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- 30 - j' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ;
- m' est compris entre 0 et 1, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 1, bornes incluses.

35

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel le co-catalyseur est régénéré et circule, le cas échéant, de la même manière que le catalyseur.

20. Procédé selon la revendication 18 ou la revendication 19, dans lequel, dans le co-catalyseur de formule (II) :

- a' est compris entre 0,01 et 0,4, bornes incluses ;
- b' est compris entre 0,2 et 1,6, bornes incluses ;
- 5 - c' est compris entre 0,3 et 1,6, bornes incluses ;
- d' est compris entre 0,1 et 0,6, bornes incluses ;
- e' est compris entre 0,006 et 0,01, bornes incluses ;
- f' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- g' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 10 - h' est compris entre 0,01 et 1,6, bornes incluses ;
- i' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- j' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- k' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- l' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ;
- 15 - m' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses ; et
- n' est compris entre 0 et 0,4, bornes incluses.

21. Procédé selon l'une des revendications 18 à 20, dans lequel, on utilise un rapport massique du catalyseur au co-catalyseur supérieur à 0,5 et de préférence d'au moins 1.

22. Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur sont mélangés.

25 23. Procédé selon l'une des revendications 18 à 21, dans lequel le catalyseur et le co-catalyseur se présentent sous la forme de grains, chaque grain comprenant à la fois le catalyseur et le co-catalyseur.

30

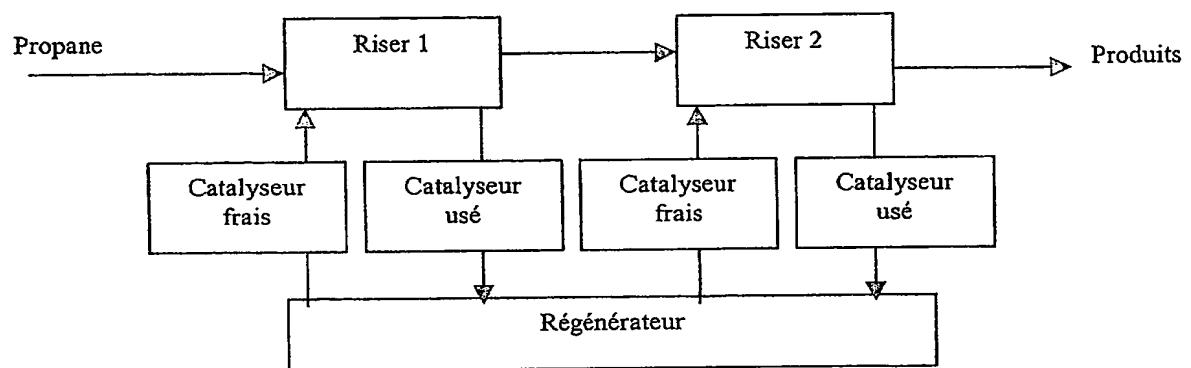


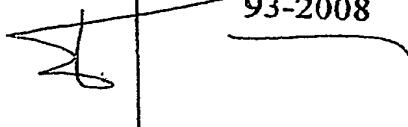
Figure unique

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
 75800 Paris Cedex 08
 Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*02
DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire
DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	19805 ATOR 152		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	<i>02/11/1997</i>		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE, EN PRESENCE D'OXYGENE MOLECULAIRE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : ATOFINA 4/8, Cours Michelet 92800 PUTEAUX - France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		DUBOIS	
Prénoms		Jean-Luc	
Adresse	Rue	190, rue du Coteau	
	Code postal et ville	69390	MILLERET
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SERREAU	
Prénoms		Stéphanie	
Adresse	Rue	25 bis, rue de la Sarra	
	Code postal et ville	69600	OULLINS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		<i>E. TEVENIN 93-2008</i>	
Paris, le 9 Septembre 2002 POCHART François			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.